

P2002-322217A

Content: Polymer compound having a repeating unit derived from styrene of which benzene ring has a carbinol fluoride and a repeating unit having a group unstable to an acid, and resist material

Relevancy with the object claim

The polymer compound comprises "a repeating unit derived from styrene of which benzene ring has a carbinol fluoride". However, in the specification of this Japanese Patent Laid-Open, specific examples of a resin corresponding to the gist of the present application are not described.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-322217

(P2002-322217A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	2 H 0 2 5
216/12		216/12	4 J 1 0 0
220/10		220/10	
222/10		222/10	
222/40		222/40	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-128529(P2001-128529)

(22) 出願日 平成13年4月26日 (2001.4.26)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

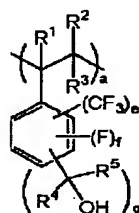
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 下記一般式 (1) で示される繰り返し単位と、カルボン酸あるいはアルコールの水酸基の水素原子*

*子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位とを含有する高分子化合物。



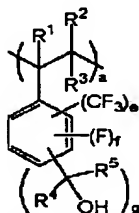
(1)

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に190nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収

が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位と、カルボン酸あるいはアルコールの水酸基の水素原子*



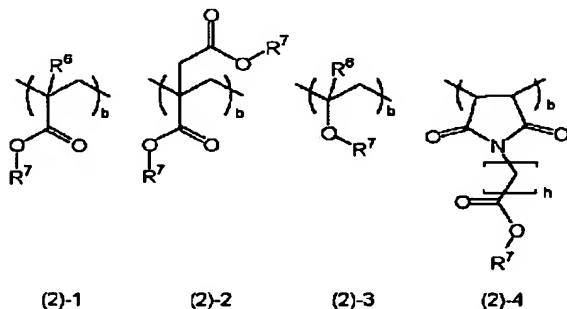
(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 、 R^5 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 、 R^5 の一方あるいは両方に少なくとも1個のフッ素原子を含む。 $0 \leq e < 5$ 、 $0 \leq f \leq 5$ 、 $1 \leq g \leq 5$ の範囲であり、 $0 < e + f < 5$ である。 $a > 0$ である。)

【請求項2】 カルボン酸あるいはアルコールの水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位が下記一般式(2)-1～(2)-4の中から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

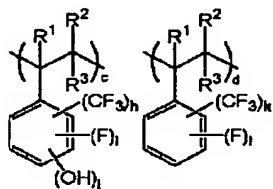
20

【化2】



30

※



(3)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同じ。 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0 \leq i \leq 4$ 、 $1 \leq j \leq 4$ 、 $0 \leq k \leq 4$ 、 $0 \leq l \leq 4$ 、 $1 \leq h + i \leq 4$ 、 $1 \leq k + l \leq 5$ であり、 c 、 d は $0 \leq c / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、 $0 \leq d / (a + b + c + d) \leq 0.5$ を満足する数であるが、 c 、 d は同時に0とはならない。)

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項5】 (A) 請求項1乃至3のいずれか1項記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を

50

*子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位とを含有する高分子化合物。

【化1】

10※(式(2)-1～(2)-4中、 R^6 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^7 は酸不安定基である。 h は、1～10の範囲の整数である。また、 $0.1 \leq a / (a + b) \leq 0.9$ の範囲である。 $b > 0$ である。)

【請求項3】 更に、下記一般式(3)に示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の高分子化合物。

【化3】

含有することを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

【請求項6】 更に、塩基性化合物を含有する請求項4又は5記載のレジスト材料。

【請求項7】 更に、溶解阻止剤を含有する請求項4、5又は6記載のレジスト材料。

【請求項8】 (1) 請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用い

て現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項9】 露光波長が180nm以下100nm以上の真空紫外光、又は1～30nmの軟X線光、電子線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrF(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18μmルールのデバイスの量産も可能となっている。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号公報、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

【0003】KrFエキシマレーザ用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFからArF(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル系の樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号公報、特開平10-107399-73173号公報、特開平9-2305959-73173号公報、WO97/33198)。更に0.10μm以下の微細化が期待できるF₂(157nm)に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系樹脂においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つこ

とがわかった。ポリビニルフェノールにおいては160nm付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するが、実用的レベルにはほど遠く、カルボニル、炭素炭素間の2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した。しかしながら、アクリル系樹脂に対してフェノール系樹脂は、エッチング耐性や、アルカリ可溶性において優れた特性を示し、更にハロゲン置換、そのなかでも特にフッ素置換されたものがウィンドウを大きくすることによって透過率向上効果があり、実的に近い透過率を得ることができることがわかった。

【0004】しかしながら、F₂露光におけるもう一つの問題として、フェノール系樹脂をベースポリマーとして用いた場合、ポジ型レジストの場合露光量を大きくしていくと一旦未露光部が溶解していくがすぐさま溶解速度が低下していくネガ化が観測されることである。フェノール系樹脂だけでなく脂環性ポリマーを用いた場合においてもネガ化が観測される。

【0005】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、300nm以下、特にF₂(157nm)、Kr₂(146nm)、KrAr(134nm)、Ar₂(126)nmなどの真空紫外光における透過率とネガ化防止性、更にドライエッチング耐性に優れたレジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ヘキサフルオロイソプロパノールで置換されたフッ素化されたスチレン誘導体から得られる繰り返し単位と、カルボン酸あるいはアルコールの水素原子が酸不安定基で置換された繰り返し単位をベース樹脂として用いることによって、F₂露光における透明性とネガ化防止性とドライエッチング耐性を確保したレジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

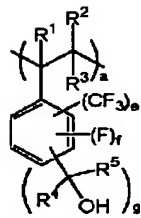
【0007】即ち、本発明は、下記高分子化合物、化学増幅レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1)で示される繰り返し単位と、カルボン酸あるいはアルコールの水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位とを含有する高分子化合物。

【化4】

5

6

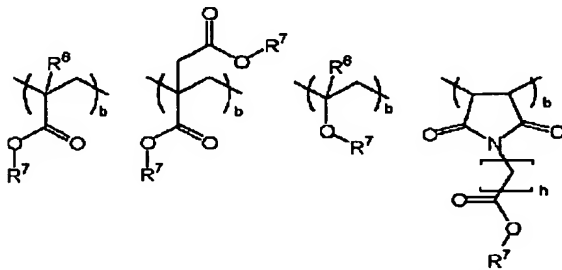


(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 、 R^5 は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 、 R^5 の一方あるいは両方に少なくとも1個のフッ素原子を含む。 $0 \leq e < 5$ 、 $0 \leq f \leq 5$ 、 $1 \leq g \leq 5$ の範囲であり、 $0 < e + f < 5$ である。 $a > 0$ である。)

請求項2：カルボン酸あるいはアルコールの水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位が下記一般式(2)-1～(2)-4の中から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【化5】



(2)-1

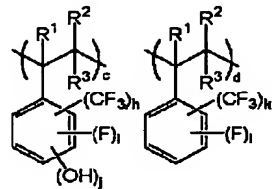
(2)-2

(2)-3

(2)-4

30

*



(3)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同じ。 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0 \leq i \leq 4$ 、 $1 \leq j \leq 4$ 、 $0 \leq k \leq 4$ 、 $0 \leq l \leq 4$ 、 $1 \leq h + i \leq 4$ 、 $1 \leq k + l \leq 5$ であり、 c 、 d は $0 \leq c / (a + b + c + d) \leq 0.8$ 、 $0 \leq d / (a + b + c + d) \leq 0.5$ を満足する数であるが、 c 、 d は同時に0とはならない。)

請求項4：請求項1乃至3のいずれか1項記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項5：

(A) 請求項1乃至3のいずれか1項記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型レジスト材料。

請求項6：更に、塩基性化合物を含有する請求項4又は

* (式(2)-1～(2)-4中、 R^6 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^7 は酸不安定基である。 h は、1～10の範囲の整数である。また、 $0.1 \leq a / (a + b) \leq 0.9$ の範囲である。 $b > 0$ である。)

請求項3：更に、下記一般式(3)に示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の高分子化合物。

【化6】

5記載のレジスト材料。

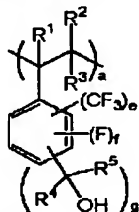
請求項7：更に、溶解阻止剤を含有する請求項4、5又は6記載のレジスト材料。

請求項8：

(1) 請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項9：露光波長が180nm以下100nm以上の真空紫外光、又は1～30nmの軟X線光、電子線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【0008】以下、本発明につき更に詳しく説明する。
本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)で示される
繰り返し単位と、カルボン酸あるいはアルコールの水酸
基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単*



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一又は異種の水素原子、
フッ素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もし
しくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基で
あり、 R^4 、 R^5 は同一又は異種の水素原子、フッ素原
子、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキ
ル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^4 、 R^5
の一方あるいは両方に少なくとも1個のフッ素原子を含
む。 $0 \leq e < 5$ 、 $0 \leq f \leq 5$ 、 $1 \leq g \leq 5$ の範囲であ
り、 $0 < e + f < 5$ である。 $a > 0$ である。)

【0010】ここで、炭素数1～20の直鎖状、分岐状
もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル
基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*s*
ec-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル
基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オ※

*位とを含有するものである。

【0009】

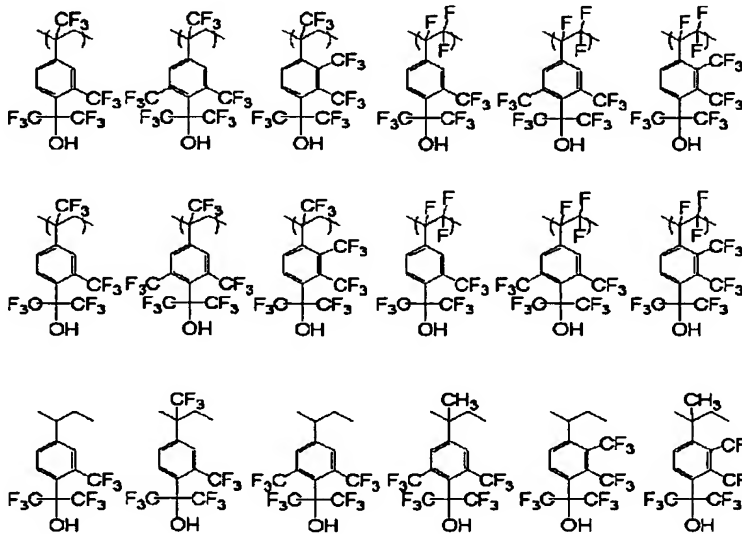
【化7】

※クチル基が例示でき、特に炭素数1～12、とりわけ炭
素数1～10のものが好ましい。フッ素化されたアルキ
ル基としては、上記アルキル基の水素原子の一部又は全
部がフッ素原子で置換されたものであり、トリフルオロ
メチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、3,
3, 3-トリフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2,
3, 3, 3-ヘptaフルオロプロピル基などが挙げられ
る。

【0011】また、炭素数1～4のアルキル基、フッ素
化されたアルキル基としては、上記例示のうち炭素数1
～4のものを挙げることができる。上記式(1)の繰り
返し単位としては、下記のものを挙げるができる。

【0012】

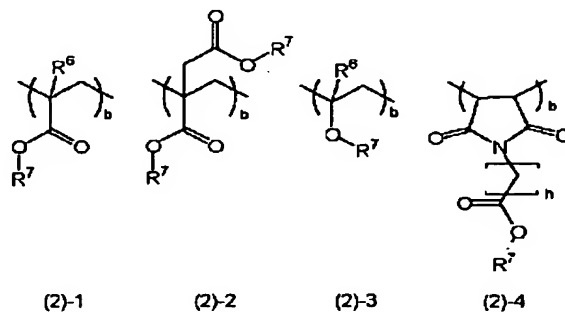
【化8】



【0013】一方、カルボン酸あるいはアルコールの水
酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し
単位としては、下記一般式(2)-1～(2)-4の中
から選ばれる1種又は2種以上であることが好ましい。

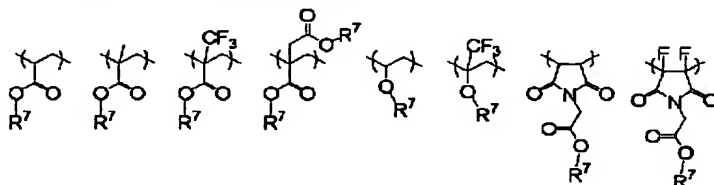
【0014】

【化9】

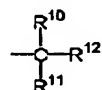
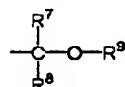
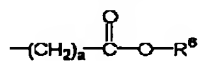


(式(2)-1~(2)-4中、 R^6 は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 R^7 は酸不安定基である。 h は、1~10の範囲の整数である。また、 $0.1 \leq a/(a+b) \leq 0.9$ の範囲である。 $b > 0$ である。)

【0015】この R^6 のアルキル基、フッ素化されたアルキル基としては、 $R^1 \sim R^3$ で例示したものを挙げる*



【0018】ここで、一般式(2)-1~(2)-4中、 R^7 に示される酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(4)、(5)で示される基、下記式(6)で示される炭素数4~40の三級アルキル基、炭素



【0020】式(4)において、 R^6 は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(6)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、

*ことができ、同様に炭素数1~12、特に1~10のものが好ましい。

【0016】一般式(2)-1~(2)-4で示される酸不安定基を含む繰り返し単位としては、下記に示すものを挙げるができる。

【0017】

【化10】

※素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

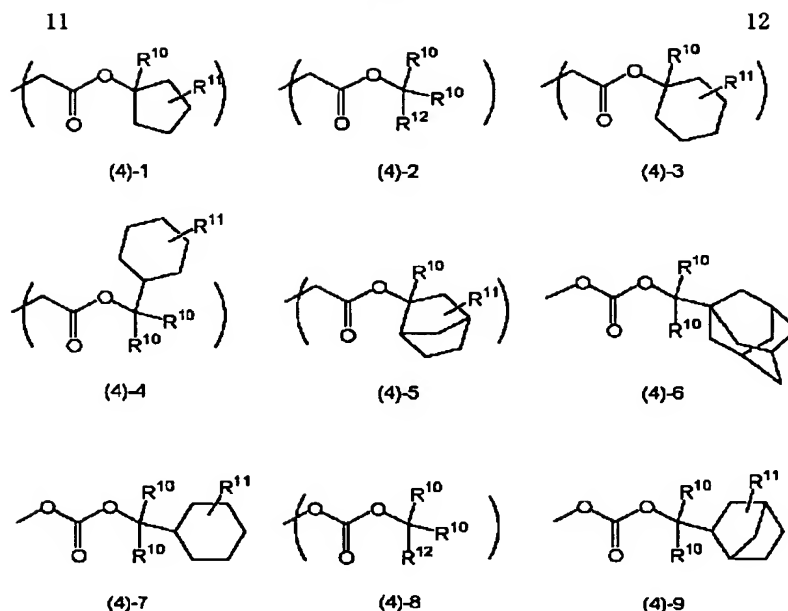
【0019】

【化11】

トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサシ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサシ-5-イル基等が挙げられる。 a は0~6の整数である。更に、下記式(4)-1~(4)-9で示される置換基を挙げることもできる。

【0021】

【化12】



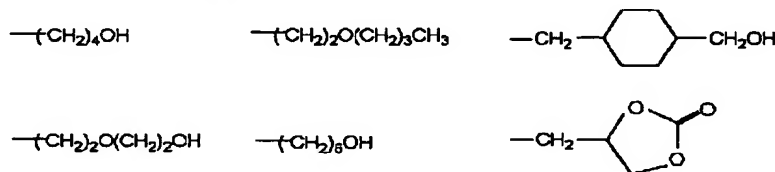
【0022】ここで、 R^{10} は互いに同一又は異種の炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基、 R^{11} は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

【0023】また、 R^{12} は互いに同一又は異種の炭素数2～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基である。

【0024】式(5)において、 R^7 、 R^8 は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^9 は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0025】

【化13】



【0026】 R^7 と R^8 、 R^7 と R^9 、 R^8 と R^9 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0027】上記式(4)の酸不安定基としては、具体的には*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル

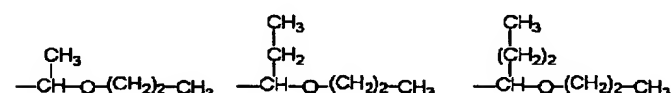
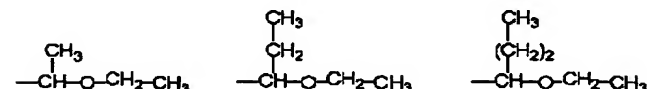
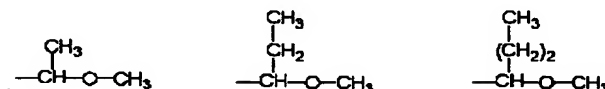
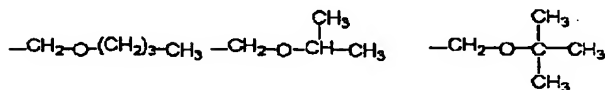
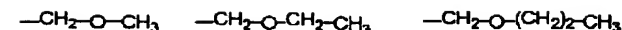
2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0028】上記式(5)で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式のものを例示することができる。

【0029】

【化14】

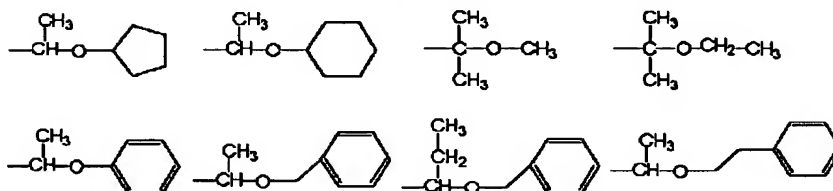
13



14

【0030】

* * 【化15】

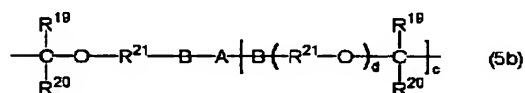
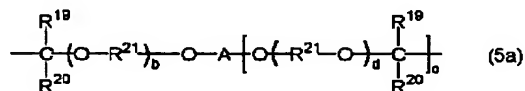


【0031】上記式(5)で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0032】また、一般式(5a)あるいは(5b)で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0033】

【化16】



【0034】式中、 R^{19} 、 R^{20} は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^{19} と R^{20} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{19} 、 R^{20} は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{21} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b 、 d は0又は1~10、好ましくは0又は1~5の整数、 c は1~7の整数である。 A は、 $(c+1)$ 価の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの

基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHC ONH}-$ を示す。

【0035】この場合、好ましくは、 A は2~4価の炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6~30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 c は好ましくは1~3の整数である。

【0036】一般式(5a)、(5b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式のものが挙げられる。

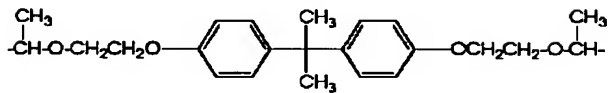
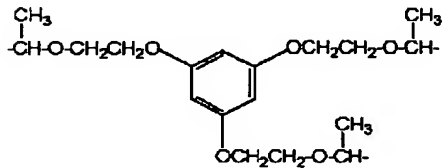
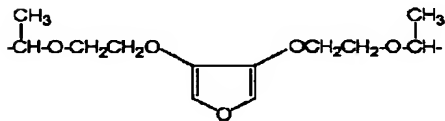
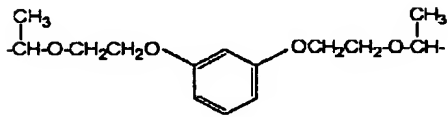
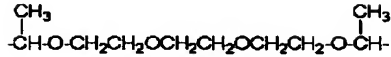
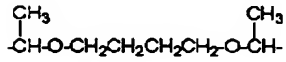
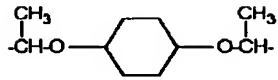
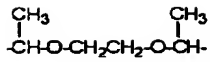
【0037】

【化17】

40

50

15



16

【0038】次に、式(6)において R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{10} と R^{11} 、 R^{10} と R^{12} 、 R^{11} と R^{12} とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数3~20の環を形成してもよい。

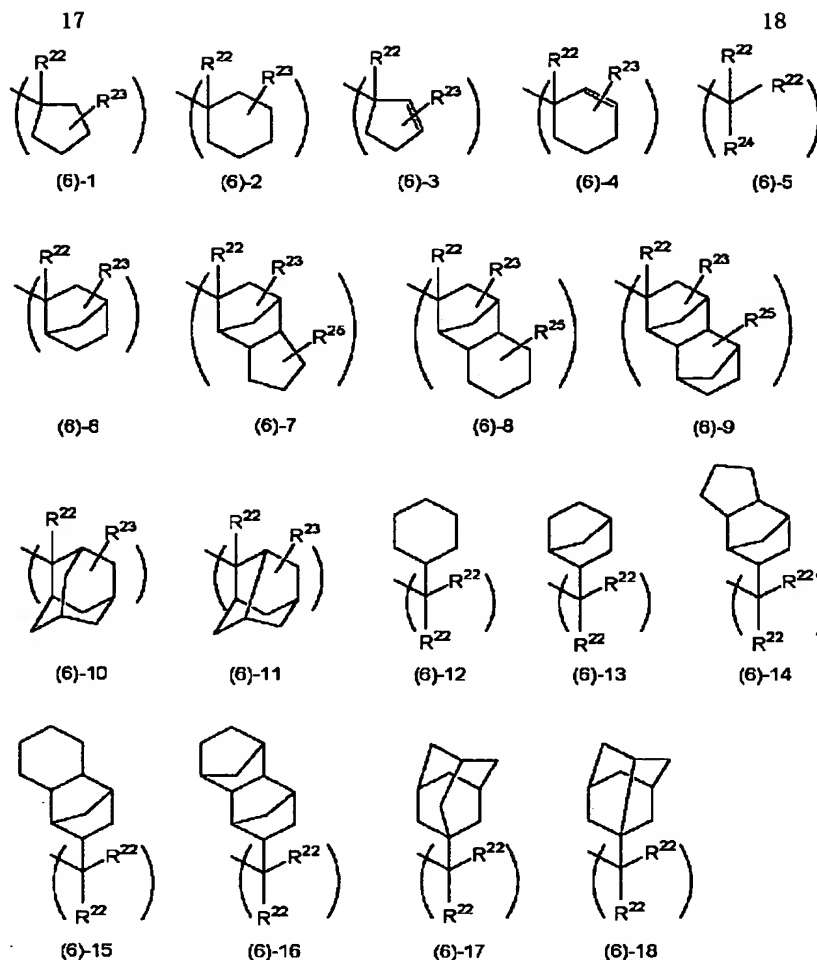
【0039】式(6)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0040】また、三級アルキル基としては、下記に示す式(6)-1~(6)-18を具体的に挙げることもできる。

【0041】

【化18】

20

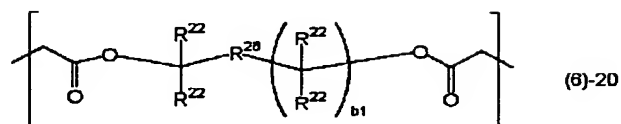
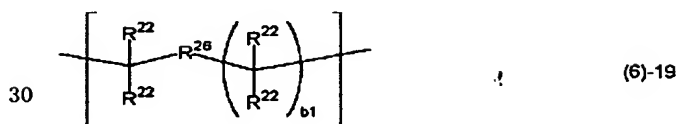


【0042】式(6)-1～(6)-18中、 R^{22} は同一又は異種の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～20のフェニル基等のアリール基を示す。 R^{23} 、 R^{25} は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 R^{24} は炭素数6～20のフェニル基等のアリール基を示す。

【0043】更に下記式(6)-19、(6)-20に示すように、2価以上のアルキレン基、アリーレン基である R^{26} を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(6)-19、(6)-20中、 R^{22} は前述と同様、 R^{26} は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 b_1 は1～3の整数である。

【0044】

【化19】



【0045】更に、式(6)中の R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(7)-1～(7)-7に示すものを挙げるができる。

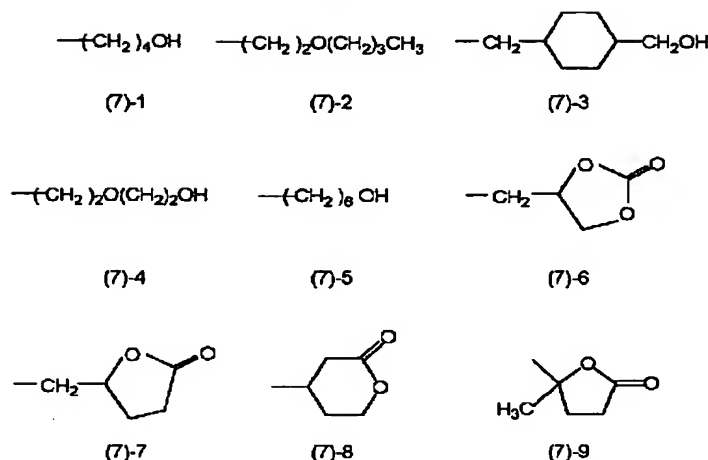
【0046】式(4)、(5)、(6)中の R^9 、 R^9 、 R^{12} は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式(7)-1～(7)-7で示されるようなアルキル基、あるいは式(7)-8、(7)-9で示されるオキ

ソアルキル基を挙げることができる。

【0047】

*【化20】

*

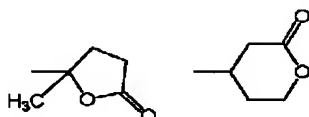


【0048】また、酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

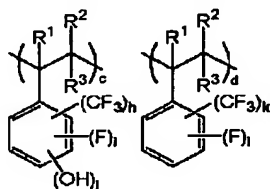
【0049】炭素数4～20のオキソアルキル基として、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0050】

【化21】



【0051】また、上記一般式(4)、(5)、(6)に挙げられる酸不安定基は、ヘキサフルオロアルコール※30



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は上記と同じ。 $0 \leq h \leq 4$ 、 $0 \leq i \leq 4$ 、 $1 \leq j \leq 4$ 、 $0 \leq k \leq 4$ 、 $0 \leq l \leq 4$ 、 $1 \leq h+i \leq 4$ 、 $1 \leq k+l \leq 5$ であり、 c 、 d は $0 \leq c/(a+b+c+d) \leq 0.8$ 、 $0 \leq d/(a+b+c+d) \leq 0.5$ を満足する数であるが、本発明の高分子化合物が、式(3)の繰り返し単位を含む場合には、 c 、 d は同時に0とはならない。)

【0054】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、特に4,000～100,000、好ましくは5,000～50,000である。

【0055】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記単位(1)、(2)-1～(2)-4、(3)を形成し得るモノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応

※あるいはフッ素化されたヒドロキシシチレンの水酸基の水素原子を置換することもできる。

【0052】本発明の高分子化合物は、上述したように、上記一般式(1)で示される繰り返し単位と、カルボン酸あるいはアルコールの水酸基の水素原子が酸不安定基で置換されている繰り返し単位(上記一般式(2)-1～(2)-4の繰り返し単位)とを含有するが、この場合、その割合は、

$$a/(a+b) = 0.1 \sim 0.9, \text{特に} 0.2 \sim 0.8$$

$$b/(a+b) = 0.1 \sim 0.9, \text{特に} 0.15 \sim 0.8$$

であることが好ましい。

【0053】本発明の高分子化合物は、更に下記一般式(3)の繰り返し単位を含むことができる。

【化22】

を行う。重合反応は開始剤(あるいは触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマなど)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBNなどのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウムなどの触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

【0056】本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベース樹脂として好適に用いられ、また、本発明のレジスト材料は特に化学増幅型として有効に用いられ、とりわけ化学増幅ポジ型として用いることが好ましい。この場合、化学増幅レジスト材料としては、(A)ベース樹脂として上記高分子化合物、(B)有機溶剤、(C)

酸発生剤を含有し、好ましくは、更に (D) 塩基性化合物、(E) 溶解阻止剤を含有する。

【0057】ここで、本発明で使用される (B) 成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。また、フッ素化された有機溶媒も用いることができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,3-ジフルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、5,8-ジフルオロ-1,4-ベンゾジオキサン、2,3-ジフルオロベンジルアルコール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、2',4'-ジフルオロプロピオフェノン、2,4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2,2,2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオオクタノエート、エチル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4,4,4-トリフルオロブチレート、エチル-4,4,4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロビルベート、エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1,1,1,2,2,3,3-ヘプタフルオロ-7,7-ジメチル-4,6-オクタジオン、1,1,1,3,5,5,5-ヘプタ

フルオロペンタン-2,4-ジオン、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、3,3,4,4,5,5,5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル-4,4,4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2,3,3,3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1,1,1,2,2,6,6,6-オクタフルオロ-2,4-ヘキサジオン、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2,5-ジメチル-3,6-ジオキサニオン)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3,6-ジオキサノナン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロノナン-1,2-ジオール、1H,1H,9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H,1H-パーフルオロオクタノール、1H,1H,2H,2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5,8,11,14-テトラメチル-3,6,9,12,15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2,5,8-トリメチル-3,6,9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H,1H,2H,3H,3H-パーフルオロウンデカン-1,2-ジオール、トルフルオロブタノール1,1,1-トリフルオロ-5-メチル-2,4-ヘキサジオン、1,1,1-トリフルオロ-2-プロパノール、3,3,3-トリフルオロ-1-プロパノール、1,1,1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1,2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1,3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1,1,1-トリフルオロ-5,5-ジメチル-2,4-ヘキサジオンなどが挙げられる。

【0058】これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-

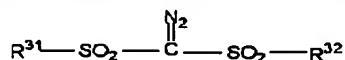
プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。上記有機溶剤の使用量は、全ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対して100~10,000部、特に200~5,000部とすることが好ましい。

【0059】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(7)のオニウム塩、式(8)のジアゾメタン誘導体、式(9)のグリオキシム誘導体、β-ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。



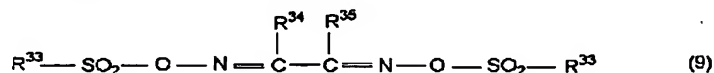
(但し、 R^{30} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 b は2又は3である。)

【0061】 R^{30} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマン*



(但し、 R^{31} 、 R^{32} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0063】 R^{31} 、 R^{32} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル*



(但し、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 R^{34} 、 R^{35} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0065】 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{31} 、 R^{32} で説明した

*チル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0062】

【化23】

(6)

※基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0064】

【化24】

ものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{34} 、 R^{35} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0066】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェ

(*n*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*sec*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*n*-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (*tert*-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*- (*p*-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*- (*n*-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0067】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部に対して0.2~15部、特に0.5~8部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0068】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる (特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0069】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0070】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミ

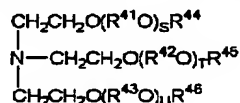
ン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0071】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体 (例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル (*p*-トリル) アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体 (例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体 (例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体 (例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体 (例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体 (例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体 (例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体 (例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピ

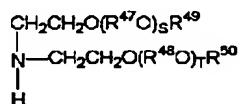
リジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピラダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0072】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエン

スルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有*



(10)



(11)

(式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子を含まない。)

【0075】ここで、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、

*する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0073】更に、下記一般式(10)及び(11)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0074】

【化25】

R^{47} 、 R^{48} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0076】また、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具

体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0077】更に、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{45} と R^{46} と R^{47} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0078】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0079】上記式(10)、(11)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4,7,13,18-テトラオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1,4,10,13-テトラオキサ-7,16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。

【0080】特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0081】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0082】本発明のレジスト材料で使用される溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解

性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。酸不安定基は公知のものをを用いることができる。

【0083】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4'-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、公知のものが挙げられる。

【0084】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-*tert*-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-*tert*-ブトキシカルボニル、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-*tert*-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピルオキシ)フェニル)メタン、2,2'-ビス(4'-(2'-テトラヒ

ドロピラニルオキシ)) プロパン、2, 2-ビス (4' - (2' ' -テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4' -tert-ブトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4' -tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4' - (1' ' -エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4' - (1' ' -エトキシプロピルオキシ) フェニル) プロパン、4, 4-ビス (4' - (2' ' -テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4' - (2' ' -テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4' -tert-ブトキシフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4' -tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4' - (1' ' -エトキシエトキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス (4' - (1' ' -エトキシプロピルオキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、トリス (4- (2' -テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス (4- (2' -テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス (4-tert-ブトキシフェニル) メタン、トリス (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) メタン、トリス (4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル) メタン、トリス (4- (1' -エトキシエトキシ) フェニル) メタン、トリス (4- (1' -エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、1, 1, 2-トリス (4' - (2' ' -テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (2' ' -テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' -tert-ブトキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' -tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' -tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)

エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' -エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-トリス (4' - (1' -エトキシプロピルオキシ) フェニル) エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸 1, 1-tert-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸-tert-ブチルエステル、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸-tert-ブチルエステル、コール酸-tert-ブチルエステル、デオキシコール酸-tert-ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸-tert-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-tert-ブチルエステル、[1, 1'-ビスシクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラ-tert-ブチルエステル] 等が挙げられる。

【0085】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0086】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

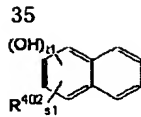
【0087】分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

[I群] 下記一般式(A1)～(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{401}-COOH$ (R^{401} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv C-COOH$ で示される基(D)とのモル比率が $C/(C+D)=0.1\sim 1.0$ である化合物。

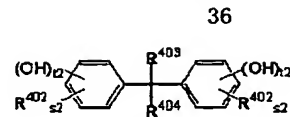
[II群] 下記一般式(A11)～(A15)で示される化合物。

【0088】

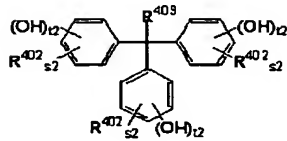
【化26】



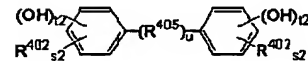
A1



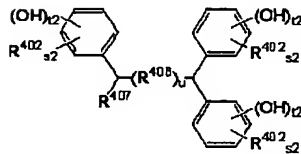
A2



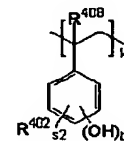
A3



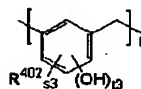
A4



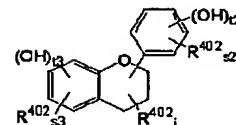
A5



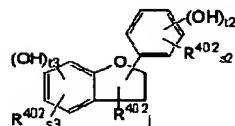
A6



A7



A8



A9



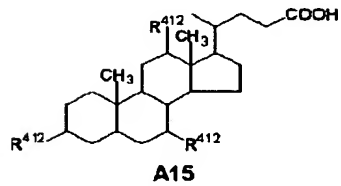
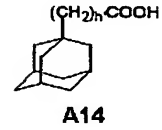
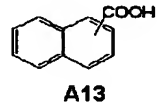
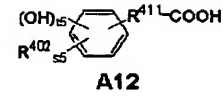
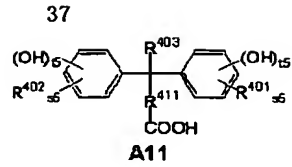
A10

(但し、式中 R^{408} は水素原子又はメチル基を示す。 R^{402} 、 R^{403} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 R^{404} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $(R^{409})_h-COOR'$ 基(R' は水素原子又は $R^{409}-COOH$)を示す。 R^{405} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{406} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 R^{407} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 R^{409} は炭素数1～10

の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{410} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-R^{411}-COOH$ 基を示す。 R^{411} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 j は0～5の整数である。 u 、 h は0又は1である。 $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$ 、 $t3$ 、 $s4$ 、 $t4$ はそれぞれ $s1+t1=8$ 、 $s2+t2=5$ 、 $s3+t3=4$ 、 $s4+t4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 κ は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。 λ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0089】

【化27】



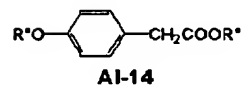
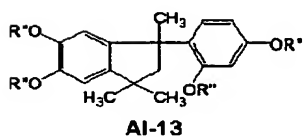
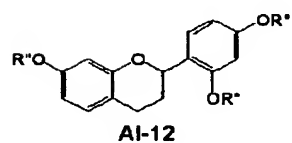
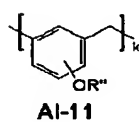
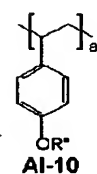
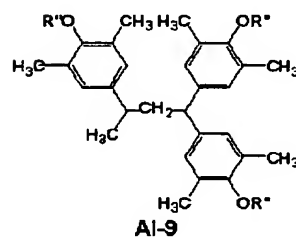
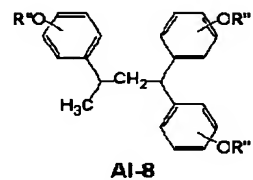
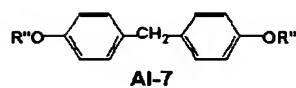
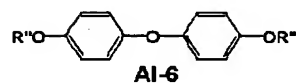
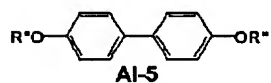
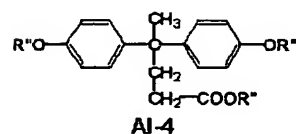
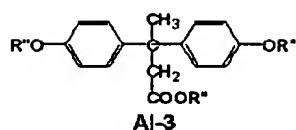
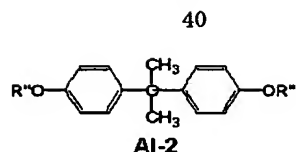
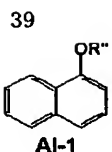
(R^{402} 、 R^{403} 、 R^{411} は上記と同様の意味を示す。 R^{412} は水素原子又は水酸基を示す。 s_5 、 t_5 は、 $s_5 \geq 0$ 、 $t_5 \geq 0$ で、 $s_5 + t_5 = 5$ を満足する数である。 h' は0又は1である。)

【0090】本成分として、具体的には下記一般式A I

—1～14及びA I I—1～10で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0091】

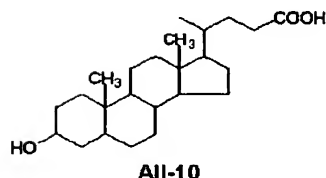
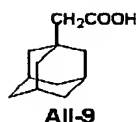
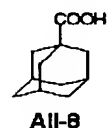
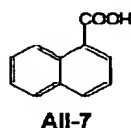
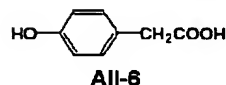
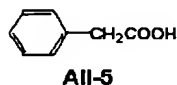
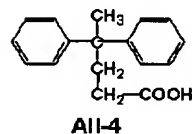
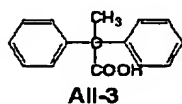
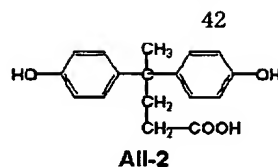
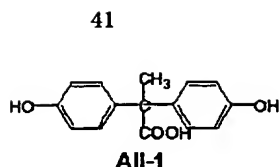
【化28】



(R' ' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR' ' の10~100モル%はCH₂COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

【0092】

【化29】



【0093】なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0～5部、好ましくは0.1～5部、より好ましくは0.1～3部、更に好ましくは0.1～2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0094】また、現像液の濡れ性や、現像後のパターン欠陥を防止するために、スルホン酸アミド化合物、カルボン酸アミド化合物、ポリエーテル化合物など水和性*

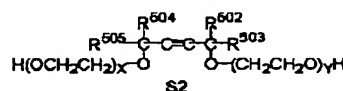
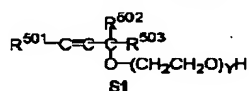
*化合物を添加することもできる。

【0095】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これによりレジスト溶液中におけるマイクロバブルの発生を抑制させることができる。

【0096】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0097】

【化30】



(式中、 R^{501} 、 R^{502} 、 R^{503} 、 R^{504} 、 R^{505} はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X+Y \leq 40$ である。)

【0098】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノール

ールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0099】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト材料100重量%中0.01～2重量%、より好ましくは0.02～1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及びマイクロバブル抑制効果が

十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0100】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0101】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサライド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。また、現像液の濡れ性を向上するために、種々炭化水素鎖のノニオン系界面活性剤を添加することもできる。

【0102】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサライド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、1

57nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、13nm、11nm、8nmの軟X線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0103】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に190nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0104】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

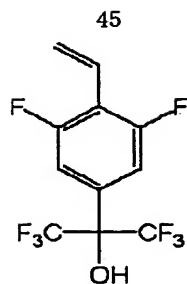
【0105】〔合成例1〕下記モノマー1とアクリル酸tert-ブチルとの共重合（7：3）

1Lのフラスコ中で17.0gの下記モノマー1とアクリル酸tert-ブチルの3.0gをトルエン300mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を0.26g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0106】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン：エーテル（3：2）混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン：エーテル（3：2）混合溶媒10L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた15.0gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が13,000g/molであり、GPC溶出曲線より分散度（=M_w/M_n）が1.7の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1とアクリル酸tert-ブチルの含有比が72：28であることがわかった（Polymer 1）。

【0107】

【化31】



Monomer 1

【0108】[合成例2] モノマー1とアクリル酸1-エチルシクロペンチルとの共重合 (7:3)

1 Lのフラスコ中で16.2 gのモノマー1とアクリル酸1-エチルシクロペンチルの3.8 gをトルエン300 mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.25 g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0109】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン:エーテル (3:2) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン:エーテル (3:2) 混合溶媒10 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた14.0 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が11,000 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が1.6の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1とアクリル酸1-エチルシクロペンチルの含有比が71:29であることがわかった (Polymer 2)。

【0110】[合成例3] 下記モノマー2とアクリル酸tert-ブチルとの共重合 (7:3)

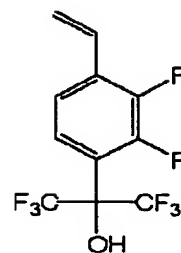
1 Lのフラスコ中で17.0 gの下記モノマー2とアクリル酸tert-ブチルの3.0 gをトルエン300 mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.26 g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0111】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン:エーテル (3:2) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン:エーテル (3:2) 混合溶媒10 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.5 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が9,800 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が1.9の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、モノマー1とアクリル酸tert-ブチルの含有比が73:27であることがわかった (Polymer 3)。

46

【0112】

【化32】



Monomer 2

【0113】[合成例4] ペンタフルオロスチレン、モノマー1及びアクリル酸tert-ブチルの共重合 (2:5:3)

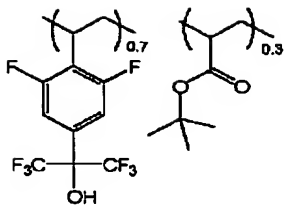
1 Lのフラスコ中で3.4 gのペンタフルオロスチレン、13.3 gのモノマー1及びアクリル酸tert-ブチルの3.3 gをトルエン300 mlに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.29 g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0114】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン:エーテル (3:2) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、ヘキサン:エーテル (3:2) 混合溶媒10 L中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.8 gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が9,700 g/molであり、GPC溶出曲線より分散度 (=Mw/Mn) が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、ペンタフルオロスチレン、モノマー1及びアクリル酸tert-ブチルの含有比が21:51:28であることがわかった (Polymer 4)。

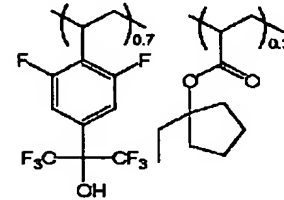
【0115】

【化33】

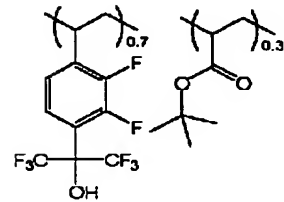
47



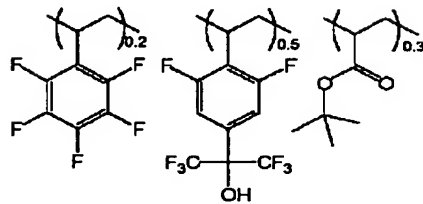
Polymer 1



Polymer 2



Polymer 3



Polymer 4

48

*【0116】評価例

〔ポリマー透過率測定〕得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1.10の単分散ポリヒドロキシステレンの水酸基の水素原子をテトラヒドロピラニル基で30%置換したポリマーを合成し、透過率比較例ポリマー1とした。また、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー2、メタ/パラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー3とした。これら比較例用ポリマーを上記と同様にしてポリマー溶液を調製した。

【0117】得られたポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ200nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成した。次に、真空紫外光度計(日本分光製、VUV200S)を用いて248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。結果を表1に示す。

【0118】

【表1】

*

ポリマー	透過率248nm (%)	透過率193nm (%)	透過率157nm (%)
合成例1ポリマー	90	10	28
合成例2ポリマー	90	10	32
合成例3ポリマー	88	7	38
合成例4ポリマー	90	12	32
比較例用ポリマー1	88	2	7
比較例用ポリマー2	92	75	9
比較例用ポリマー3	72	3	10

【0119】〔耐ドライエッチング性試験〕上で得られたポリマー2gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分に溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をスピンコーティングでシリコンウエハーに塗布して、100℃で90秒間ベークして300nm厚みのポリマー膜を作成した。次にポリマー膜を作成したウエハーを下記2つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

(1) CHF₃/CF₄系ガスでのエッチング試験
東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力 40.0Pa
RFパワー 1,300W
ギャップ 9mm
CHF₃ガス流量 30ml/min

50

CF₄ガス流量 30ml/min
Arガス流量 100ml/min
時間 60sec
(2) Cl₂/BCl₃系ガスでのエッチング試験
日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-50
7D-Lを用い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差
を求めた。エッチング条件は下記に示す通りである。
チャンバー圧力 40.0Pa
RFパワー 300W*

*ギャップ 9mm
Cl₂ガス流量 30ml/min
BCl₃ガス流量 30ml/min
CHF₃ガス流量 100ml/min
O₂ガス流量 2ml/min
時間 60sec
エッチング試験結果を表2に示す。
【0120】
【表2】

ポリマー	CHF ₃ /CF ₄ 系ガス エッチング速度 (nm/min)	Cl ₂ /BCl ₃ 系ガス エッチング速度 (nm/min)
合成例1ポリマー	102	123
合成例2ポリマー	99	110
合成例3ポリマー	93	102
合成例4ポリマー	109	120
比較例用ポリマー-1	110	210
比較例用ポリマー-2	180	350
比較例用ポリマー-3	85	103

【0121】〔レジスト調製例〕合成例で得られたポリマー、酸発生剤、塩基性化合物、溶解阻止剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセート (PGMEA) 溶媒に表3に示す組成で十分に溶解させ、0.2μmサイズのフィルターで濾過してレジスト溶液を調製した。次に得られたレジスト溶液を、シリコンウエハーにDUV-30 (日産化学製) を55nmの膜厚で成膜した基板上にレジスト液をスピニングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを300nmにした。これをエキシマレーザーステッパー (ニコン社、NSR-S202A, NA-0.6、σ0.75、2/3輪帯照明) を用いて露光 ※

※し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、ポジ型のパターンを得た。

【0122】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表3に示す。

評価方法：0.25μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量 (E_{op}) として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

【0123】
【表3】

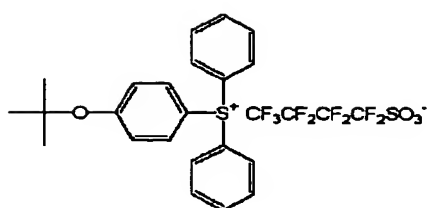
ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解 阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	最適 露光量 (mJ/ cm ²)	解像度 (μm)
合成例1 ポリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチル アミン (0.1)	—	PGMEA (800)	30	0.20
合成例2 ポリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチル アミン (0.1)	—	PGMEA (800)	20	0.19
合成例3 ポリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチル アミン (0.1)	—	PGMEA (800)	24	0.20
合成例4 ポリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチル アミン (0.1)	—	PGMEA (800)	28	0.20
合成例1 ポリマー (100)	PAG2 (2)	トリブチル アミン (0.1)	—	PGMEA (800)	22	0.20
合成例1 ポリマー (100)	PAG1 (2)	トリエタノール アミン (0.1)	—	PGMEA (800)	25	0.20
合成例1 ポリマー (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	—	PGMEA (800)	25	0.20
合成例1 ポリマー (100)	PAG1 (2)	トリブチル アミン (0.1)	DRI1 (20)	PGMEA (800)	26	0.20

51

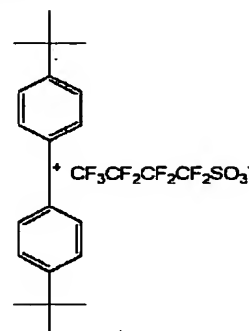
52

【 0 1 2 4 】

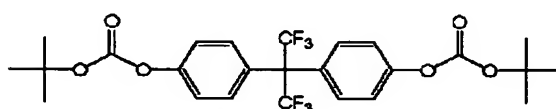
* * 【 化 3 4 】



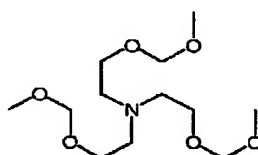
PAG1



PAG2



DRI 1



TMMEA

【 0 1 2 5 】 表 1 ～ 3 の 結 果 よ り 、 本 発 明 の 高 分 子 化 合 物 を 用 い た レ ジ ス ト 材 料 は 、 F ₂ エ キ シ マ レ ー ザ ー (1 5 7 n m) 付 近 の 波 長 に お け る 十 分 な 透 明 性 と 、 解 像 力 ※

※ と 感 度 を 満 た し 、 エ ッ チ ン グ 後 の 膜 厚 差 が 小 さ い こ と よ り 、 優 れ た 耐 ド ラ イ エ ッ チ ン グ 性 を 有 し て い る こ と が わ か っ た 。

フ ロ ン ト ペ ー ジ の 続 き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 230/08		C 0 8 F 230/08	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
(72) 発明者 畠山 潤		(72) 発明者 大谷 充孝	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		埼玉県川越市今福中台2805番地	セントラル硝子株式会社化学研究所内
信越化学工業株式会社合成技術研究所内			
(72) 発明者 原田 裕次		(72) 発明者 宮澤 覚	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		埼玉県川越市今福中台2805番地	セントラル硝子株式会社化学研究所内
信越化学工業株式会社合成技術研究所内			
(72) 発明者 渡辺 淳		(72) 発明者 堤 憲太郎	
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1		埼玉県川越市今福中台2805番地	セントラル硝子株式会社化学研究所内
信越化学工業株式会社合成技術研究所内			
(72) 発明者 笹子 勝		(72) 発明者 前田 一彦	
大阪府門真市大字門真1006番地		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1	セントラル硝子株式会社内
(72) 発明者 遠藤 政孝			
大阪府門真市大字門真1006番地			
(72) 発明者 岸村 眞治			
大阪府門真市大字門真1006番地			

第(28) 002-322

002-322217A)

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA09 AB16 AC04 AC05
AC06 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB08 CB10 CB14 CB16
CB41 CB43 CB45 CC03 CC20
FA17
4J100 AB07P AB10P AE09Q AE38Q
AL08Q AL46Q AM47Q BA02Q
BA03Q BA11Q BA15Q BA20Q
BA22Q BA72Q BB07P BB18P
BC03Q BC04Q BC08Q BC09Q
BC12Q BC22Q BC23Q BC43Q
BC45Q BC53Q BC60Q